干旱区地理
ARID LAND GEOGRAPHY

塔里木盆地西部地下水水质评价及氟化物富集特征
——以阿克陶县为例

刘圣锋[1]， 高 柏[1]， 张海阳[1]， 樊 骅[2]， 蒋文波[1]

（1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室/水资源与环境工程学院，江西 南昌 330013；
2. 中国铁道科学研究院集团有限公司节能环保劳卫研究所，北京 100081）

摘 要：为研究塔里木盆地西部地下水水质状况及氟化物富集特征，以阿克陶县为例，采集并分析该地区3个含水层的地下水水样。运用改进后内梅罗评价和健康风险评价模型对该地区地下水进行评估，接着研究氟化物的富集机制。结果表明：通过改进后内梅罗水质评价，可知研究区较多地下水含水层采样点水质分布在II类水和III类水之间，但也存在个别含水层水样为IV类水；经健康风险评价模型分析，氟化物和氯化物在浅层水、中层水和深层水中所引起的总体健康风险（成人：1.28×10^{-6} a^{-1}、1.02×10^{-6} a^{-1}和9.36×10^{-7} a^{-1}，儿童：1.63×10^{-6} a^{-1}、1.30×10^{-6} a^{-1}和1.19×10^{-6} a^{-1}）低于美国环境保护署（US EPA）推荐最大可接受风险值。浅层、中层和深层地下水水样氟化物超标率分别为57.14%、40.00%和60.00%，均值都超过限值（1.0 $mg\cdot L^{-1}$）。研究区地下水氟化物富集具有偏向碱性、富含Na^{+}、缺乏Ca^{2+}的特点，岩石风化、硅酸盐矿物溶解和离子交换对氟富集起促进作用。

关 键 词：水文地球化学；氟化物；水质评价；塔里木盆地西部
文章编号：

随着城市化和工业化等发展，地下水已成为北方地区重要的饮用水资源。地质、水动力条件和人类活动等往往会造成水化学元素的富集，严重威胁人体健康[1]，其中地下水氟化物污染已经成为了当今地下水资源重点开发研究的问题。长期饮用低氟水，会引起龋齿、骨质疏松等不良的生理反应；长期饮用高氟水，人体健康会受到严重威胁，如氟牙症、骨骼疾病等[2-5]。目前许多国家都有相关报道存在地下水氟污染事件，如印度、加纳、巴基斯坦、意大利等[6-10]。据统计，全世界有超过2×10^{8}人的饮用水中的氟化物含量超过了世界卫生组织（WHO）的标准值（>1.5 $mg\cdot L^{-1}$）。中国约有29个省和2.6×10^{7}人受到高氟化物地下水的影响[11]，因此进行地下水氟化物水质评价及富集机理研究对氟化物浓度的重要性的研究显得尤其重要。

地下水氟化物富集主要包含水文地质条件、氟矿物溶解（萤石、云母等）、离子交换作用、人类活动等因素决定[12-15]。大多数氟化物来自地球表面的岩石矿物溶解以及相对应的水文地球化学反应，而人类活动和大气降水，所占比例却相对较小[16-17]。因此地下水中氟化物富集被认为是长时间暴露于水中的含氟矿物以及水文地球反应。有研究表明干旱-半干旱气候地区，有利于氟的富集[18]。张群等[19]在塔里木盆地研究中得出氟浓度最高达9.1 $mg\cdot L^{-1}$；陈劲松等[20]指出喀什地区地下水氟含量超标率达到22.2%；张杰等[21]在叶尔羌河流域的研究中得出氟超标率高达47.8%。近些年来，学者对塔里木盆地西部氟化物的来源、成因、富集过程研究甚少，尚未知该区地下水氟含量是否对人体健康存在危害，有必要对不同含水层氟含量进行调查分析。基于氟化物含量调查结果，改进后内梅罗污染指数和美国环境保护署（US EPA）的健康风险评价模型对塔

收稿日期：2020-12-04； **修订日期**：2021-02-19
基金项目：国家自然科学基金（41162007，41362011）；江西省重点研发计划（2018ACG70023）
作者简介：刘圣锋（1996-），男，在读硕士研究生，主要从事地下水污染与治理研究. E-mail: 1372729482@qq.com
通讯作者：高柏（1964-），男，博士，教授，主要从事地下水污染与治理研究. E-mail: gaobai@ecit.cn

里木盆地西部不同含水层的水质量和氟化物健康风险进行评价。

本文以塔里木盆地西部的阿克陶县地下水浅层水(0~50 m)、中层水(50~100 m)和深层水(100~200 m)为研究对象,探明不同含水层氟的含量,对该地区地下水质量进行评价,基于评价结果,运用基础水文地球化学理论进一步分析氟化物富集过程,加强水资源保护治理以及优化水质监测网络的工作,为解决塔里木盆地西部安全饮水问题提供借鉴和参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

塔里木盆地位于中国新疆维吾尔自治区南部,是中国面积最大的内陆盆地,盆地处于天山、昆仑山和阿尔金山之间。塔里木盆地西部具有丰富的矿产资源,具有独特的地质构造(断层转折褶皱和断层传播褶皱),研究区阿克陶县位于塔里木盆地西部(75°08′~76°16′E,38°56′~39°33′N),东西长95 km,南北宽68 km,研究区总面积6392 km^2(图1)。研究区属暖温带大陆性干旱半干旱气候,温差较大,多年平均气温为12.99 ℃,全县蒸发强度大,年蒸发量为2700 mm,年降雨量为64 mm。阿克陶县地势西南高、东北低,河流较为发育,水系形状呈树枝状;土壤类型主要有绿洲黄土、棕钙土、高山漠土、盐土、风沙土等。地下水的来源主要是地表水转化;平原地区具有的深厚第四纪松软堆积层是地下水储存和运移的良好场所,地形地貌、岩性组成、水系分布等原因导致的地下水水化学有所差异。研究区主要以志留系、石炭系、二叠系、下白垩统、古近系、新近系和第四系地层为主,其中浅层含水层主要岩性为灰岩,中层含水层主要为黑云石英片岩,深层含水层主要为黑云变粒岩。

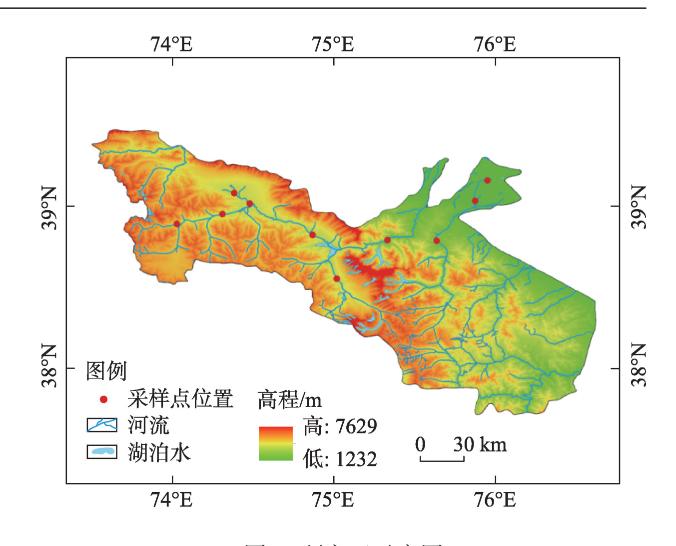


图1 研究区示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the study area

1.2 样品测定方法

本次研究按照《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)进行野外采样,每个采样点相距不小于10 km,共计10个采样点(图1)。采样前每个井抽水15 min除去积水,其中取样深度分为3个等级:浅层水(0~50 m)、中层水(50~100 m)和深层水(100~200 m)。浅层水(n=7)、中层水(n=5)和深层水(n=10),共22个水样。部分采样点3个含水层均进行采样,利用便携式采样泵在同一个采样点取不同含水层的水样,防止不同含水层水样相互干扰。现场使用Multi340i便携式水质多参数分析仪测定pH。每个采样点使用聚乙烯取样瓶采集1 L水样,聚乙烯瓶在取样前先用超纯水洗净,再用采集的水样润洗3次,所采集的水样用0.45 mm滤膜过滤后装入样品瓶中,用于分析阳离子(K^+、Na^+、Mg^{2+}和Ca^{2+})的水样加入硝酸(优级纯)酸化,使水样pH<2;用于分析阴离子(SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-和F^-)的水样在取样时仅作过滤处理。所有水样在24 h内送回实验室进行测定或放入4 ℃冰箱里密封保存。HCO_3^-和CO_3^{2-}使用酸碱滴定法进行测定;SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-和F^-通过离子色谱法测定(离子色谱仪ICS-1100);K^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}通过原子吸收分光光度计法测定(原子吸收光谱仪ICE3500)。

1.3 改进后内梅罗水质评价[22-23]

$$F_i = \frac{C_i}{S_i} \tag{1}$$

$$P = \sqrt{\frac{F'^2_{\max} + \overline{F}^2}{2}} \tag{2}$$

$$R_i = \frac{r_i}{\sum_{i=1}^{m} r_i} \tag{3}$$

$$r_i = \frac{S_{\max}}{S_i} \tag{4}$$

$$\overline{F} = \sum_{i=1}^{n} R_i F_i \tag{5}$$

$$F_w = \frac{\sum_{i=1}^{n} F_i}{m} \tag{6}$$

$$F'^{2}_{max} = \frac{F_{max} + F_{w}}{2} \tag{7}$$

式中：F_i为单因子污染指数；C_i为评价因子的实测浓度(mg·L^{-1})；S_i为评价因子的背景值浓度(mg·L^{-1})；P为内梅罗污染指数；R_i为各评价因子的权重值；r_i为各因子相关性比值；S_{max}为评价因子最大背景值浓度(mg·L^{-1})；$\overline{F}$为加权重的单项污染指数平均值；F_{max}为F_i中最大污染指数；F'_{max}为改进后F_{max}；F_w为权重值前m项组分的污染指数均值；m为前n项中F_i≥1的项数。研究区工业和生活等用水主要来源地下水，因此本次研究环境背景值参照《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)，见表1。

1.4 健康风险评价方法

人类有多种方式暴露在氟化物和氯化物中，包括饮水和皮肤接触等途径[24]，本次研究根据行为和生理特征的不同，将人群分为成人和儿童，采用US EPA的健康风险评价模型对塔里木盆地西部地下水氟化物和氯化物对人体危害进行评估。主要研究物质通过饮水和皮肤途径进入人体，计算模型如下[25]：

(1) 通过饮水途径的健康风险模型[26-27]

$$R_w = \frac{D_i \times 10^{-6}}{RfD_i \times 72} \tag{8}$$

成人：
$$D_i = \frac{2.2 \times C}{BW_a} \tag{9}$$

儿童：
$$D_i = \frac{1.0 \times C}{BW_y} \tag{10}$$

式中：R_w为经饮水途径所致健康危害的个人年均风险(a^{-1})；D_i为经饮水接触途径的单位日均暴露剂量[mg·(kg·d)$^{-1}$]；RfD_i为氟化物和氯化物通过饮水方式摄入的单位体重日均暴露剂量[mg·(kg·d)$^{-1}$]，取值分别为0.06 mg·(kg·d)$^{-1}$和0.10 mg·(kg·d)$^{-1}$；72为人均平均寿命(a)；2.2为成人每天的平均饮水量(L)；1.0为儿童每天的平均饮水量(L)；C为氟化物和氯化物的质量浓度(mg·L^{-1})；BW_a为成人平均体重(kg)，取值64.3 kg；BW_y为儿童平均体重(kg)，取值22.9 kg。

(2) 通过皮肤途径的健康风险模型[26-27]

$$R_f = \frac{D_j \times 10^{-6}}{RfD_i \times 72} \tag{11}$$

成人：
$$D_j = \frac{I_b \times A_{sb} \times FE \times EF \times ED}{BW_a \times AT \times f} \tag{12}$$

儿童：
$$D_j = \frac{I_b \times A_{sb} \times FE \times EF \times ED}{BW_y \times AT \times f} \tag{13}$$

$$I_b = 2 \times 10^{-3} \times k \times C \times \sqrt{\frac{6 \times \tau \times TE}{\pi}} \tag{14}$$

式中：R_f为经过皮肤途径所致健康危害的个人年均风险(a^{-1})；D_j为经皮肤途径接触途径的单位日均暴露剂量[mg·(kg·d)$^{-1}$]；I_b为每次洗澡时皮肤对污染物的吸附量[mg·(cm^2·次)$^{-1}$]；A_{sb}为人体表面积(cm^2)，其中成人取值16000 cm^2，儿童取值6660 cm^2；FE为洗澡频率(次·d^{-1})，取值0.3 次·d^{-1}；EF为暴露频率(d·a^{-1})，取值350 d·a^{-1}；ED为暴露延时(a)，取值30 a；AT为平均暴露时间(a)，取值35 a；f为肠道吸附比率，取值1；k为皮肤吸附参数(cm·h^{-1})，取值0.001 cm·h^{-1}；τ为延滞时间(h)，取值1 h；TE为污染时间(h)，取值0.56 h。

(3) 总体健康风险：

$$R = R_w + R_f \tag{15}$$

2 结果与分析

2.1 地下水风险评价

研究区的水质指标特征见表2。浅层地下水的pH值范围为7.20~7.70，均值为7.49；中层地下水的pH值范围为7.30~8.00，均值为7.60；深层地下水的pH值范围为7.60~8.40，均值为7.94，可见该地区地下水均偏弱碱性。地下水中溶解性固体总量(TDS)

表1 地下水环境背景值与内梅罗污染指数分级

Tab. 1 Groundwater environmental background value and Nemerow pollution index classification

评价因子	背景值浓度(S_i)/mg·L^{-1}	改进内梅罗污染指数(P)分级	分级范围
Cl^-	130.32	I	P<0.80
SO_4^{2-}	190.19	II	0.80≤P<2.50
F^-	1.00	III	2.50≤P<4.25
TDS	700.00	IV	4.25≤P<7.20
pH	7.00	V	P≥7.20

注：TDS为溶解性固体总量。下同。

表2 塔里木盆地西部水质指标统计特征

Tab. 2 Statistical characteristics of water quality indicators in western Tarim Basin

参数	浅层水(0~50 m)					中层水(50~100 m)					深层水(100~200 m)				
	最小值	最大值	均值	标准差	变异系数	最小值	最大值	均值	标准差	变异系数	最小值	最大值	均值	标准差	变异系数
pH	7.20	7.70	7.49	0.16	0.02	7.30	8.00	7.60	0.30	0.04	7.60	8.40	7.94	0.21	0.03
TDS/mg·L^{-1}	321.50	2616.30	1311.76	792.19	0.60	256.00	2963.20	932.62	1024.84	1.10	162.40	2690.00	749.98	684.48	0.91
K^++Na^+/mg·L^{-1}	27.10	377.10	161.13	137.09	0.85	32.00	783.80	204.40	290.09	1.42	26.80	786.90	183.11	211.00	1.15
Ca^{2+}/mg·L^{-1}	53.20	157.60	97.39	38.39	0.39	36.80	174.00	85.98	48.55	0.56	24.60	165.40	63.19	38.67	0.61
Mg^{2+}/mg·L^{-1}	17.40	156.40	91.64	51.31	0.56	8.70	100.60	42.04	34.25	0.81	5.00	91.90	29.20	24.83	0.85
Cl^-/mg·L^{-1}	17.90	629.40	260.31	207.78	0.80	43.00	797.80	208.58	294.81	1.41	15.80	810.00	190.56	217.29	1.14
SO_4^{2-} /mg·L^{-1}	75.20	813.60	398.10	248.02	0.62	61.20	1005.70	287.82	361.72	1.26	27.50	817.70	219.50	214.07	0.98
HCO_3^- /mg·L^{-1}	186.80	641.30	424.44	164.23	0.39	99.60	417.20	224.16	116.50	0.52	80.90	263.50	144.51	54.66	0.38
F^-/mg·L^{-1}	0.20	5.30	1.77	1.66	0.94	0.80	2.00	1.18	0.44	0.38	0.30	2.50	1.21	0.71	0.58

均值变化趋势为:浅层地下水>中层地下水>深层地下水,这与地下水受到的风化强度有关。相较于3个含水层氟化物浓度均值,浅层地下水的氟化物含量最大(1.77 mg·L^{-1}),其次深层地下水(1.21 mg·L^{-1})。因为研究区浅层含水层岩性主要为灰岩,Ca^{2+}主要以方解石(Ca_2CO_3)形式存在,有利于促进萤石(CaF_2)溶解,提高地下水中F^-浓度,相较于中层含水层和深层含水层的岩性更有利于氟化物的富集。根据世界卫生组织的饮用水准则,氟化物的浓度应该低于1.5 mg·L^{-1}[28],而浅层地下水中,氟化物均值达到了1.77 mg·L^{-1},且最大值(5.30 mg·L^{-1})超出了WHO标准值(1.5 mg·L^{-1})的3倍,中层地下水和深层地下水中,氟化物均值分别为1.18 mg·L^{-1}、1.21 mg·L^{-1},接近WHO标准值。在塔里木盆地西部,3个含水层中,氟化物的均值浓度都超出了《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)的规定(1.0 mg·L^{-1}),浅层地下水、中层地下水和深层地下水氟化物超标率分别为57.14%、40.00%和60.00%。

研究目前该地区地下水质量是否符合饮用水标准,采用改进后内梅罗污染指数对塔里木盆地西部不同含水层的水质量进行评价(表3)。水样中,浅层水II类水、III类水和IV类水水质占比分别为28.57%、57.14%和14.29%;中层水中II类水、III类水和IV类水占比分别为60.00%、20.00%和20.00%;深层水II类水和IV类水占比分别为90.00%、10.00%。3个含水层中较多采样点水质类型分布在II类水和III类水之间,符合集中式饮用水水源标准。但3个含水层均存在个别采样点不符合饮用水标准,属于IV类水,因此需引起饮水安全意识。相较不同含水层,浅层水中III类水水质占比最大,因浅层水易受外界因素(气候、人为活动等)影响,建议有关部门加强该地区地下水开发利用管理,防止浅层水水质进一步恶化。

为进一步探讨该地区地下水是否对人体产生健康风险并结合研究区处于干旱区-半干旱区,对氟化物和氯化物污染程度影响较大,采用US EPA推荐的健康风险评价模型对塔里木盆地西部不同含水层的氟化物和氯化物进行评估,通过饮水途径和皮肤途径进行综合健康风险评价(表4)。结合丁昊天等[29]对人体健康风险进行模糊分析相关成果:

表3 不同含水层水质等级占比

Tab. 3 Proportions of water quality grades in different aquifers /%

类型	浅层水(0~50 m)	中层水(50~100 m)	深层水(100~200 m)
I	–	–	–
II	28.57	60.00	90.00
III	57.14	20.00	–
IV	14.29	20.00	10.00
V	–	–	–

注:"–"代表没有该水质等级占比。

表4 研究区氟化物和氯化物平均健康风险

Tab. 4 Average health risks of fluoride and chloride in the study area /a^{-1}

参数	浅层水(0~50 m)		中层水(50~100 m)		深层水(100~200 m)	
	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
F^-饮水途径健康风险	1.40×10^{-8}	1.79×10^{-8}	9.35×10^{-9}	1.19×10^{-8}	9.58×10^{-9}	1.22×10^{-8}
F^-皮肤途径健康风险	3.26×10^{-10}	3.81×10^{-10}	2.17×10^{-10}	2.54×10^{-10}	2.22×10^{-10}	2.60×10^{-10}
Cl^-饮水途径健康风险	1.24×10^{-6}	1.58×10^{-6}	9.91×10^{-7}	1.27×10^{-6}	9.06×10^{-7}	1.16×10^{-6}
Cl^-皮肤途径健康风险	2.87×10^{-8}	3.36×10^{-8}	2.30×10^{-8}	2.69×10^{-8}	2.10×10^{-8}	2.46×10^{-8}
总体健康风险	1.28×10^{-6}	1.63×10^{-6}	1.02×10^{-6}	1.30×10^{-6}	9.36×10^{-7}	1.19×10^{-6}
国际辐射防护委员会(ICRP)最大可接受风险	5×10^{-5}					
美国环境保护署(US EPA)最大可接受风险	1×10^{-4}					

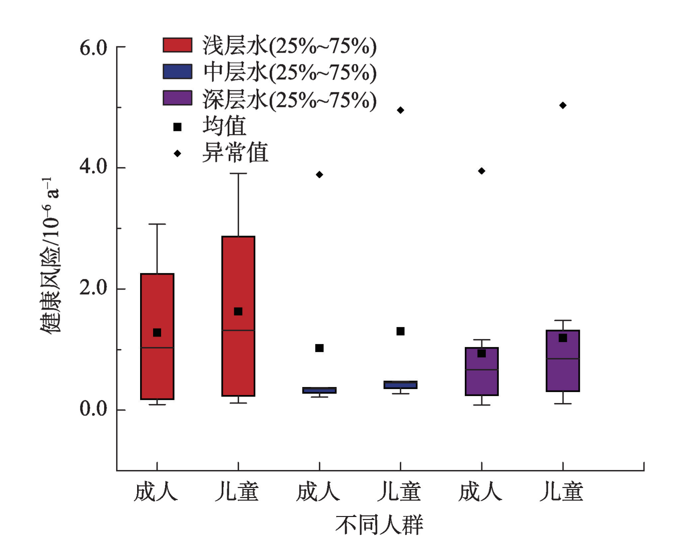


图2 塔里木盆地西部非致癌风险图

Fig. 2 Non-carcinogenic risk map of western Tarim Basin

1.0×10^{-6}~1.0×10^{-5} a^{-1}属于低风险区(图2)。可见研究区的平均健康风险均处于低风险区，其结果与改进后内梅罗污染指数法的评价一致。在不同人群中，通过饮水途径的健康风险均大于皮肤途径，这与接触水体的程度以及频率有关；不同含水层中，儿童的健康风险均大于成人，可能是由于儿童自身免疫、呼吸频率等因素影响。相较于3个含水层的平均健康风险：浅水层>中水层>深水层，地下水的健康风险随着埋深逐渐降低。在不同含水层中所引起的总体健康风险均低于US EPA(1×10^{-4} a^{-1})和国际辐射防护委员会(ICRP)最大可接受风险(5×10^{-5} a^{-1})。3个含水层采样点氟化物均值浓度都超出《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)的规定($1.0\ mg\cdot L^{-1}$)，有必要对氟化物的富集特征进一步研究，加强科学研究和优化水质监测网络的工作，为预防高氟化物水引起的健康风险提供了基础科学依据[30]。

2.2 地下水水化学分带

地下水中高浓度氟化物现象与地下水类型有一定关系[31-32]。根据图3可知，研究区水中质量比重较大的离子有Ca^{2+}、SO_4^{2-}、HCO_3^-和Cl^-等。浅层含水层水化学类型为：$SO_4\cdot HCO_3$-$Na\cdot Mg$型；中层含水层为：$SO_4\cdot HCO_3$-$Ca\cdot Na$型；深层含水层为：$Cl\cdot SO_4$-$Na\cdot Ca$型，这与Dehbandi等[31]、Zhang等[33]和Hossain等[34]研究结论一致。结合端元值，可知白云岩、玄武岩和花岗岩主要的风化是硫酸溶解花岗岩和硫酸溶解碳酸盐岩，因此吻合了水中SO_4^{2-}浓度较高的原因。

2.3 岩石风化作用

Gibbs散点图说明控制地下水主要离子化学的3个重要自然机制：包括岩石风化、蒸发结晶和大气降水。将TDS浓度与$Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$的重量比和$Na^+/(Na^++Ca^{2+})$的重量比作图[35-36]。从图4可见，该研究区浅层地下水、中层地下水和深层地下水均在岩石风化和蒸发结晶机制之间，且大部分采样点偏向岩石风化化学过程，与前文的端元值分析一致，与Li等[36]研究不同含水层的结果一致。干旱-半干旱气候地区，蒸发过程有利于地下水中氟的富集，浅层地下水偏向于蒸发结晶机制，结合土壤中的毛细作用，可溶性离子向上运动，形成浅层水氟化物浓度相对较高的主控因素，TDS对氟的富集存在正相关关系[37]，干旱地区植物蒸腾量较大，引起潜水位降低、水中TDS增加，间接促进了氟的富集。中层地下水和深层地下水偏向于岩石风化，地下水的埋深有关，埋深越大受到蒸发结晶越小，受到岩石风化越大，说明岩石风化是该研究区的主要地球化

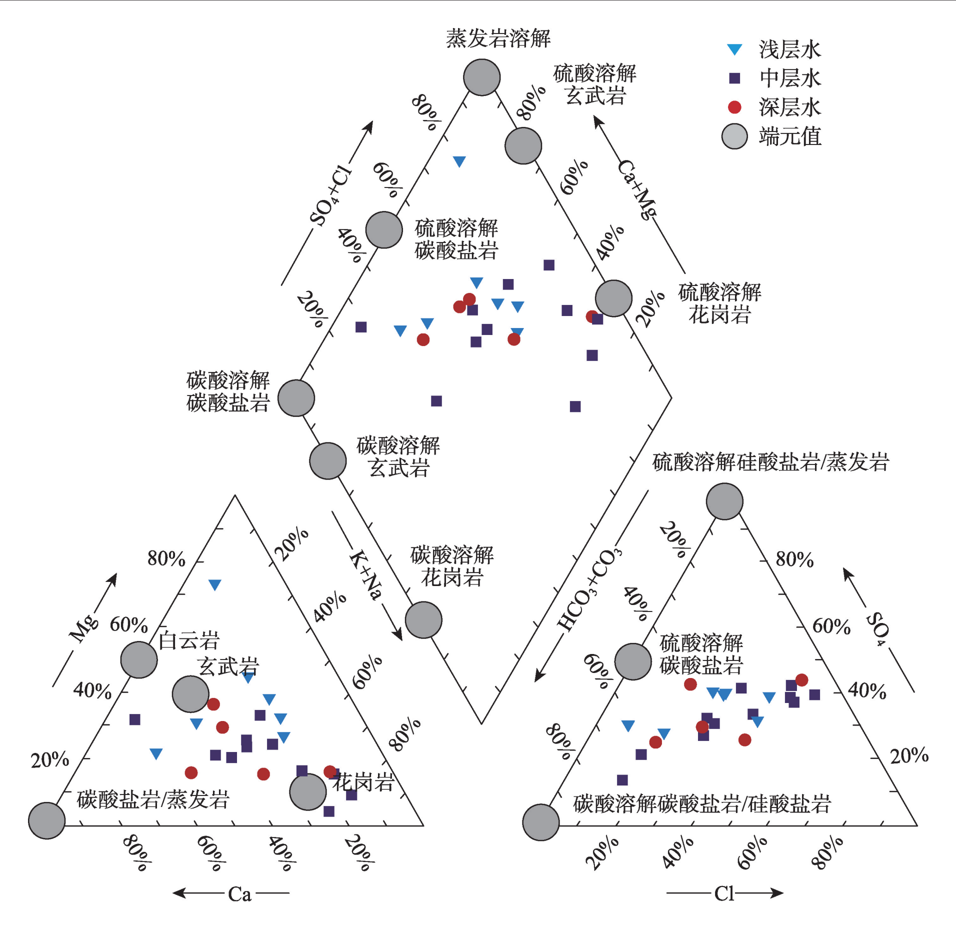
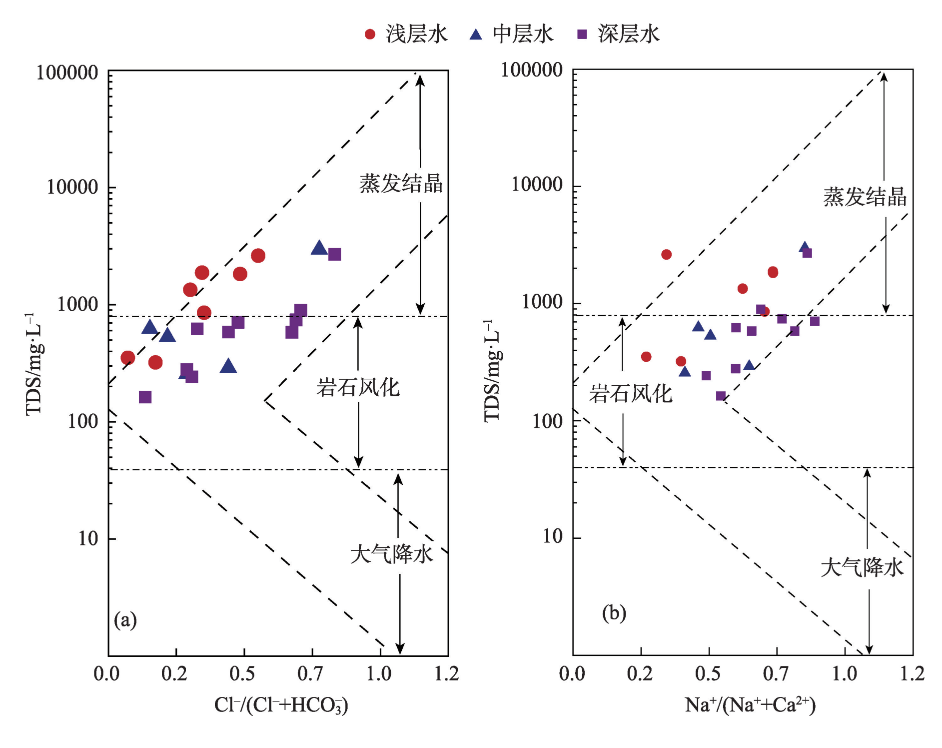


图3　塔里木盆地西部主要离子Piper图和端元值

Fig. 3　Piper diagrams and endmember values of main ions in western Tarim Basin



注：TDS为溶解性固体总量。下同。

图4　控制塔里木盆地西部地下水样品化学过程的机制

Fig. 4　Mechanism controlling the chemical process of groundwater samples in western Tarim Basin

学过程。

2.4 溶解与沉淀作用

根据图5可知,地下水主要离子浓度比值(摩尔分数)主要分布于硅酸盐矿物和碳酸盐矿物溶解之间,且主要偏向于硅酸盐矿物溶解,说明研究区水化学主要与硅酸盐矿物和碳酸盐矿物溶解有关,并不排除蒸发盐矿物溶解对地下水组分的贡献。

$$\text{Silicatemineral（硅酸盐矿物）} + CO_2 + H_2O \rightarrow \text{kaolinite（高岭石）} + HCO_3^- + \text{cation（阳离子）} + H_2SiO_4 \quad (16)$$

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \leftrightarrow Ca_2CO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \quad (17)$$

$$Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^- \leftrightarrow CaMg(CO_3)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow + 2H_2O \quad (18)$$

$$CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^- \quad (19)$$

大多数天然地下水水体中的碱度主要来源于大气和包气带中CO_2的溶解平衡,以及碳酸盐矿物的溶解[38-39]。通过水样摩尔浓度比值散点图分析得知,研究区的地下水主要受到硅酸盐矿物溶解影响。由公式(16)可知,硅酸盐矿物溶解可以产生HCO_3^-,当HCO_3^-水中的浓度升高,会促进公式(17)和(18)往右方向进行,诱导方解石和白云岩形成,而水中Ca^{2+}浓度变低,最终促进了公式(19)往右方向反应,造成萤石溶解,提高水中氟化物浓度。

萤石是最常见的含氟矿物,水中的Ca^{2+}浓度的变化影响萤石的溶解或者沉淀[公式(19)],导致地下水中氟化物变化[40-41],水文地球化学中矿物的溶解与沉淀还与矿物在地下水中的饱和指数(SI)有关,采用地球化学模拟软件PHREEQC计算各个矿物(萤石、方解石和白云岩)的SI(图6)。SI>0时,矿物在地下水中处于饱和状态,矿物趋向于沉淀;SI=0时,矿物处于平衡状态;SI<0时,矿物趋向于溶解[42]。从图6a可知,总体上大部分采样点方解石的SI处于不饱和状态,浅层水中少部分萤石出现饱和状态,形成高氟化物的原因可能是由于公式(17)往右进行,降低了水中Ca^{2+}浓度,间接促进了萤石的溶解。图6b浅层地下水中部分水样白云岩处于饱和状态,中层地下水和深层地下水的白云岩都处于不饱和状态,促进公式(18)往右方向进行,降低水中的Ca^{2+}浓度,促进公式(19)的进行,提高了水中氟化

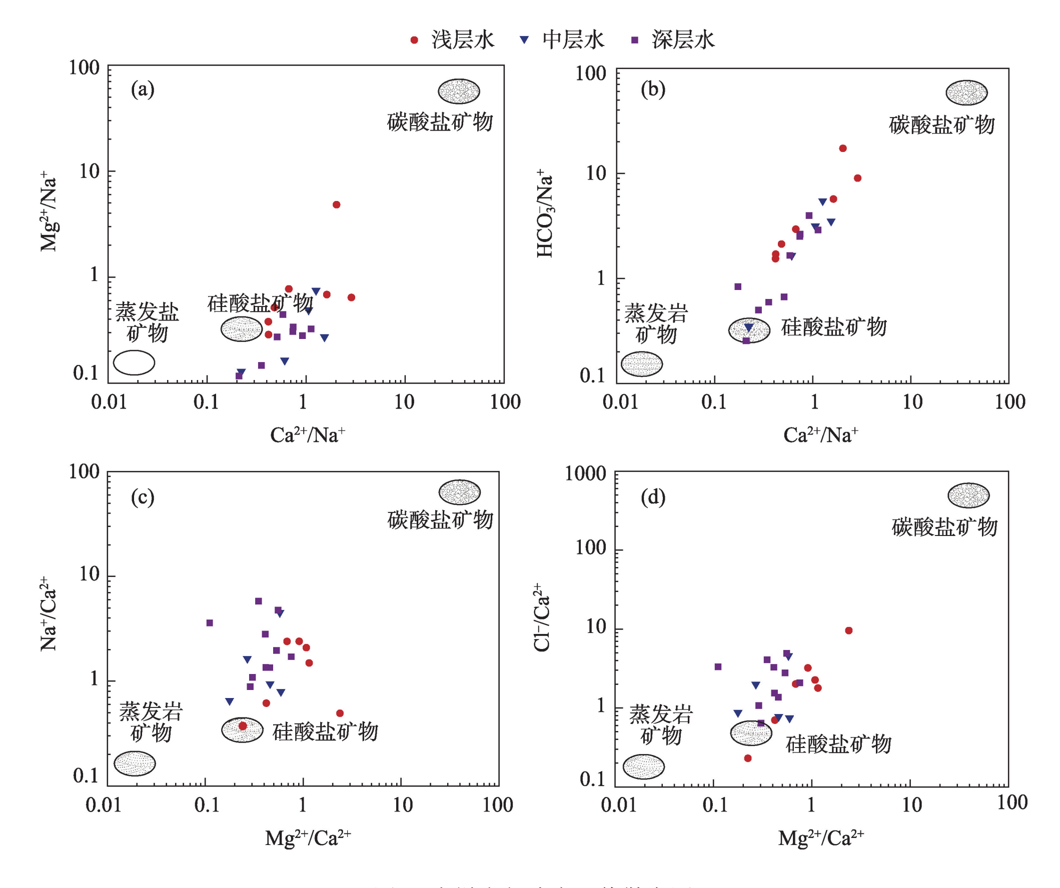
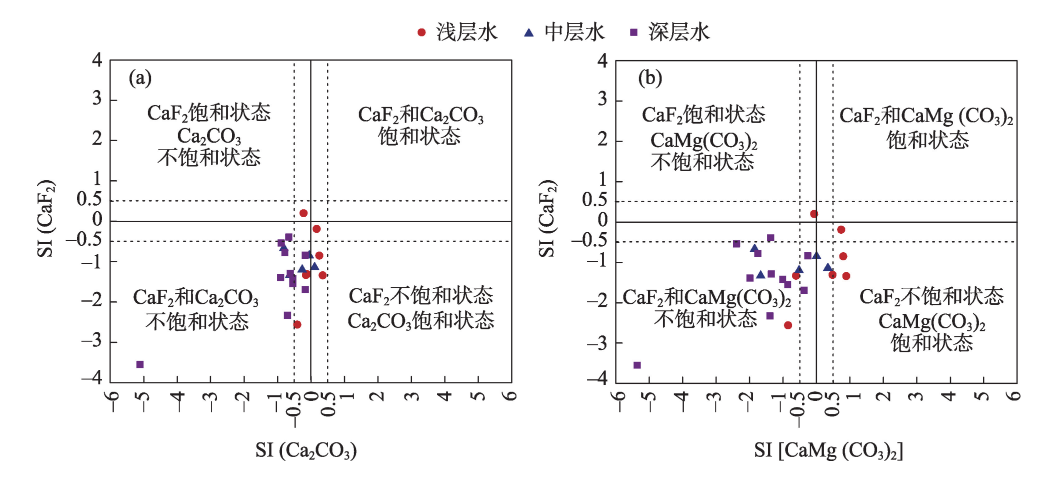


图5 水样摩尔浓度比值散点图

Fig. 5 Scatter plot of molar concentration ratio of water samples



注：图a为萤石(CaF_2)与方解石(Ca_2CO_3)的饱和指数图；图b为萤石与白云岩[$CaMg(CO_3)_2$]的饱和指数图。

图6 地下水样品中萤石、方解石与白云岩饱和指数(SI)的关系图

Fig. 6 Relation diagram of CaF_2, Ca_2CO_3 and $CaMg(CO_3)_2$ saturation index (SI) in groundwater samples

物浓度。说明方解石和白云岩不饱和的水体是地层中萤石溶解的驱动化学过程，为进一步增加地下水中氟化物浓度提供了有利的条件。

2.5 阳离子交换作用

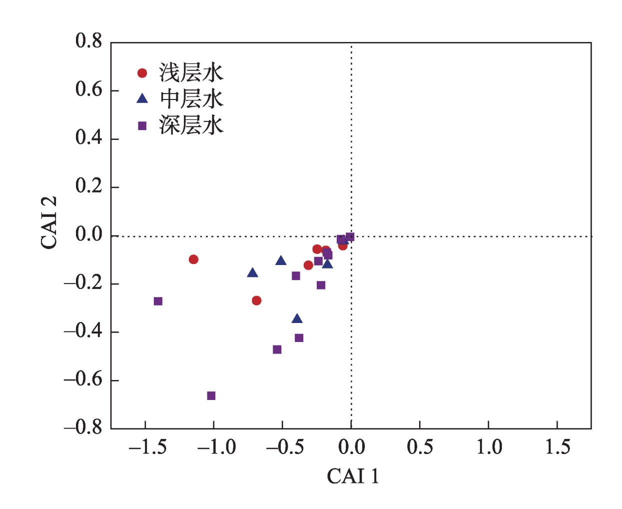
采用阳离子交换作用研究高氟地区的水文地球化学，为进一步解释氟富集的原因，采用Schoeller[43]提出的氯碱指数进行分析:

$$CAI\ 1 = \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-} \tag{20}$$

$$CAI\ 2 = \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{HCO_3^- + SO_4^{2-} + CO_3^{2-} + NO_3^-} \tag{21}$$

氯碱指数(CAI 1和CAI 2)均为正，地下水中Na^+、K^+与围岩中Ca^{2+}、Mg^{2+}发生离子交换；反之则地下水中Ca^{2+}、Mg^{2+}与围岩中Na^+、K^+发生离子交换，CAI 1和CAI 2的绝对值越大，地下水环境中发生的阳离子交换越强。图7显示，3个含水层中CAI 1和CAI 2均为负数，说明地下水中Ca^{2+}、Mg^{2+}与围岩中Na^+、K^+发生交换作用，间接促进萤石的溶解，提高氟化物浓度，说明Ca^{2+}和Mg^{2+}会抑制氟的富集，与上文SI分析结果一致。阳离子交换作用会通过改变地下水中阳离子浓度(K^+、Ca^{2+}、Na^+和Mg^{2+})，进而间接地控制氟化物浓度，可见低Ca^{2+}、高Na^+更有利于氟化物的富集，具体见公式(19)和公式(22)。

$$Ca^{2+} + 2NaX \rightarrow 2Na^+ + CaX_2 \tag{22}$$



注：CAI 1和CAI 2为氯碱指数。

图7 不同含水层氯碱指数

Fig. 7 Chlor-alkali index in different aquifers

3 结 论

本文在分析研究区地下水浅层水(0~50 m)、中层水(50~100 m)和深层水(100~200 m)的水化学特征基础上，探明不同含水层氟的含量，对该地区地下水质量进行评价，基于评价结果，重点研究了氟化物的富集过程，得到主要结论如下：

(1) 研究区较多含水层采样点水质分布在II类水和III类水之间，但每个含水层都存在IV类水；经US EPA健康风险评价模型，氟化物和氯化物在浅层水、中层水和深层水中所引起的总体健康风险分别为：1.28×10^{-6} a^{-1}、1.02×10^{-6} a^{-1}和9.36×10^{-7} a^{-1}(成人)，1.63×10^{-6} a^{-1}、1.30×10^{-6} a^{-1}和1.19×10^{-6} a^{-1}(儿童)；但不同含水层采样点均存在氟化物超标现象，因此，不仅需关注研究区浅层地下水水质进一步恶化，还应密切关注氟化物超标现象，避免氟化物的增加导致研究区内人体健康风险增大。

(2) 研究区不同含水层水化学类型分别为：

$SO_4 \cdot HCO_3$-Na·Mg型（浅层水）、$SO_4 \cdot HCO_3$-Ca·Na型（中层水）、Cl·SO_4-Na·Ca型（深层水）。氟化物平均浓度分别为1.77 mg·L^{-1}、1.18 mg·L^{-1}和1.21 mg·L^{-1}，其中浅层水大于WHO标准（1.5 mg·L^{-1}）。3个含水层氟化物平均浓度均超过《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）（1.0 mg·L^{-1}）。

（3）研究区高氟水具有偏向碱性、富含Na^+、缺乏Ca^{2+}的特点，碱性条件有利用于降低水中Ca^{2+}浓度，促进萤石溶解，释放F^-。硅酸盐矿物溶解、岩石风化和离子交换作用是影响地下水中氟化物浓度的重要因素。当地畜牧业主要采取粗放形式以及存在草地资源被随意开垦等不良的人类活动，进一步引起草原退化和沙漠化等问题，同样对地下水氟化物的富集存在一定影响。

参考文献（References）

[1] Li J, Wang Y, Zhu C, et al. Hydrogeochemical processes controlling the mobilization and enrichment of fluoride in groundwater of the North China Plain[J]. Science of the Total Environment, 2020, 730: 138877, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138877.

[2] Ripa L W. A half-century of community water fluoridation in the United States: Review and commentary[J]. Journal of Public Health Dentistry, 1993, 53(1): 17-44.

[3] Handa B K. Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground waters in India[J]. Groundwater, 1975, 13(3): 275-281.

[4] Harrison P T C. Fluoride in water: A UK perspective[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2005, 126(11): 1448-1456.

[5] 周天骧. 塔里木河干流流域环境中的氟与地方性氟中毒的关系[J]. 干旱区地理, 1994, 17(1): 76-82. [Zhou Tianxiang. Relationship between fluoride content in environment and endemic fluorosis in the basin of main stream of Tarim River[J]. Arid Land Geography, 1994, 17(1): 76-82.]

[6] Cinti D, Vaselli O, Poncia P P, et al. Anomalous concentrations of arsenic, fluoride and radon in volcanic-sedimentary aquifers from central Italy: Quality indexes for management of the water resource [J]. Environmental Pollution, 2019, 253: 525-537.

[7] Kapil D B, Tasneem G K, Hassan I A, et al. Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two sub districts of Tharparkar, Pakistan: A multivariate study[J]. Water Research, 2013, 47(3): 1005-1020.

[8] Meenakshi, Maheshwari R C. Fluoride in drinking water and its removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B137: 456-463.

[9] Ramamohana Rao N V, Rao N, Surya Prakash Rao K, et al. Fluorine distribution in waters of Nalgonda District, Andhra Pradesh, India[J]. Environmental Geology, 1993, 21: 84-89.

[10] Zango M S, Sunkari E D, Abu M, et al. Hydrogeochemical controls and human health risk assessment of groundwater fluoride and boron in the semi-arid north east region of Ghana[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2019, 207: 106363.

[11] Wen D, Zhang F, Zhang E, et al. Arsenic, fluoride and iodine in groundwater of China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 135: 1-21.

[12] Brindha K, Rajesh R, Murugan R, et al. Fluoride contamination in groundwater in parts of Nalgonda District, Andhra Pradesh, India [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 172(1-4): 481-492.

[13] Ramanaiah S V, Venkata Mohan S, Rajkumar B, et al. Monitoring of fluoride concentration in ground water of Prakasham District in India: Correlation with physico-chemical parameters[J]. Indian Journal of Environmental Health, 2006, 48(2): 129-134.

[14] 孙从建, 陈若霞, 张子宇, 等. 山西浅层地下水水化学特性时空变化特征分析[J]. 干旱区地理, 2018, 41(2): 314-324. [Sun Congjian, Chen Ruoxia, Zhang Ziyu, et al. Temporal and spatial variation of hydrochemical characteristics of shallow groundwater in Shanxi Province[J]. Arid Land Geography, 2018, 41(2): 314-324.]

[15] 朱海勇, 陈永金, 刘加珍, 等. 塔里木河中下游地下水化学及其演变特征分析[J]. 干旱区地理, 2013, 36(1): 8-18. [Zhu Haiyong, Chen Yongjin, Liu Jiazhen, et al. Variation and evolution of groundwater chemistry in the middle and lower reaches of the Tarim River[J]. Arid Land Geography, 2013, 36(1): 8-18.]

[16] Fuge R. Sources of halogens in the environment, influences on human and animal health[J]. Environmental Geochemistry and Health, 1988, 10(2): 51-61.

[17] Lahermo P, Sandstr M H, Malisa E. The occurrence and geochemistry of fluorides in natural waters in Finland and East Africa with reference to their geomedical implications[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1991, 41(1-2): 65-79.

[18] Nagaraju A, Thejaswi A, Sun L. Statistical analysis of high fluoride groundwater hydrochemistry in southern India: Quality assessment and implications for source of fluoride[J]. Environmental Engineering Science, 2016, 33(7): 471-477.

[19] 张群, 李同贺, 吕晓红. 塔里木盆地西部地区氟分布规律及成因分析[J]. 水资源保护, 2010, 26(4): 43-45. [Zhang Qun, Li Tonghe, Lü Xiaohong. Causes of distribution of fluoride in western region of Tarim Basin[J]. Water Resources Protection, 2010, 26(4): 43-45.]

[20] 陈劲松, 周金龙, 陈云飞, 等. 新疆喀什地区地下水氟的空间分布规律及其富集因素分析[J]. 环境化学, 2020, 39(7): 1800-1808. [Chen Jinsong, Zhou Jinlong, Chen Yunfei, et al. Spatial distribution and enrichment factors analysis of groundwater fluorine in Kashgar area, Xinjiang[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39 (7): 1800-1808.]

[21] 张杰, 周金龙, 乃尉华, 等. 叶尔羌河流域平原区高氟地下水成因分析[J]. 干旱区资源与环境, 2020, 34(4): 100-106. [Zhang

Jie, Zhou Jinlong, Nai Weihua, et al. Characteristics of high fluoride groundwater in plain of Yarkant River Basin in Xinjiang[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2020, 34(4): 100−106.]

[22] 李小丽, 黎小东, 敖天其. 改进内梅罗指数法在西充河水质评价中的应用[J]. 人民黄河, 2016, 38(8): 65−68. [Li Xiaoli, Li Xiaodong, Ao Tianqi. Application of improved Nemerow index method used in water quality Assessment[J]. Yellow River, 2016, 38(8): 65−68.]

[23] 孔令健. 临涣矿采煤沉陷区地下水与地表水水环境特征研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2017. [Kong Lingjian. Research on environmental characteristics of groundwater and surface water in coal mining subsidence area of Linhuan Coal Mine[D]. Hefei: Anhui University, 2017.]

[24] Karunanidhi D, Aravinthasamy P, Subramani T, et al. Risk of fluoride-rich groundwater on human health: Remediation through managed aquifer recharge in a hard rock terrain, south India[J]. Natural Resources Research, 2019, 29(4): 2369−2395.

[25] US EPA. Exposure factors handbook[R]. Washington: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1997.

[26] US EPA. Risk assessment guidance for superfund, Volume I, Part C: Risk evaluation of remedial alternatives[R]. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 1991.

[27] US EPA. Superfund public health evaluation manual[R]. Washington: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1986.

[28] World Health Organization. Fluoride in drinking water: Background document for development of WHO guidelines for drinking water quality[R]. Washington DC: WHO, 2004.

[29] 丁昊天, 袁兴中, 曾光明, 等. 基于模糊化的长株潭地区地下水重金属健康风险评价[J]. 环境科学研究, 2009, 22(11): 1323−1328. [Ding Haotian, Yuan Xingzhong, Zeng Guangming, et al. Health risk assessment from heavy metals in groundwater of Changsha-Zhuzhou-Xiangtan District based on fuzzy theory[J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(11): 1323−1328.]

[30] Li P, Qian H, Wu J. Conjunctive use of groundwater and surface water to reduce soil salinization in the Yinchuan Plain, north-west China[J]. International Journal of Water Resources Development, 2018, 34(3): 337−353.

[31] Dehbandi R, Moore F, Keshavarzi B, et al. Fluoride hydrogeochemistry and bioavailability in groundwater and soil of an endemic fluorosis belt, central Iran[J]. Environmental Earth Sciences, 2017, 76(4): 177−192.

[32] Mondal D, Gupta S. Fluoride hydrogeochemistry in alluvial aquifer: An implication to chemical weathering and ion-exchange phenomena [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 73(7): 3537−3554.

[33] Zhang Q, Xu P, Qian H, et al. Hydrogeochemistry and fluoride contamination in Jiaokou Irrigation District, Central China: Assessment based on multivariate statistical approach and human health risk[J]. Science of the Total Environment, 2020, 741: 140460.

[34] Hossain M, Patra P K. Hydrogeochemical characterisation and health hazards of fluoride enriched groundwater in diverse aquifer types[J]. Environmental Pollution, 2020, 258: 113646.

[35] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. Science, 1970, 170: 1088−1090.

[36] Li C, Gao X, Wang Y. Hydrogeochemistry of high-fluoride groundwater at Yuncheng Basin, northern China[J]. Science of the Total Environment, 2015, 508: 155−165.

[37] Dong S, Liu B, Shi X, et al. The spatial distribution and hydrogeological controls of fluoride in the confined and unconfined groundwater of Tuoketuo County, Hohhot, Inner Mongolia, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(1): 325−335.

[38] Jabal M S A, Abustan I, Rozaimy M R, et al. Fluoride enrichment in groundwater of semi-arid urban area: Khan Younis City, southern Gaza Strip (Palestine)[J]. Journal of African Earth Sciences, 2014, 100: 259−266.

[39] Brindha K, Jagadeshan G, Kalpana L, et al. Fluoride in weathered rock aquifers of southern India: Managed aquifer recharge for mitigation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23 (9): 8302−8316.

[40] Li P, Wu J, Qian H. Assessment of groundwater quality for irrigation purposes and identification of hydrogeochemical evolution mechanisms in Pengyang County, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(7): 2211−2225.

[41] Li X, Wu P, Han Z, et al. Sources, distributions of fluoride in waters and its influencing factors from an endemic fluorosis region in central Guizhou, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75 (11): 981−995.

[42] Reddy A G S, Reddy D V, Kumar M S. Hydrogeochemical processes of fluoride enrichment in Chimakurthy pluton, Prakasam District, Andhra Pradesh, India[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(8): 663−680.

[43] Schoeller H. Qualitative evaluation of groundwater resource[C]// Methods and Techniques of Groundwater Investigation and Development. Paris: UNESCO, 1965: 54−83.

Evaluation of groundwater quality and fluoride enrichment characteristics in western Tarim Basin: A case study of Akto County

LIU Shengfeng[1], GAO Bai[1], ZHANG Haiyang[1], FAN Hua[2], JIANG Wenbo[1]

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, School of Water Resources and Environmental Engineering, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 2. Energy-saving and Environmental Protection and Occupational Safety and Health Research Institute Base of China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: To study groundwater quality and fluoride enrichment characteristics in the western Tarim Basin, Xinjiang, China, groundwater samples were collected and analyzed from three aquifers in the region, using Akto County as an example. The improved Nemerow assessment and health risk assessment model was used to evaluate local groundwater and study fluoride enrichment mechanisms. The results show that, through improved Nemerow water quality assessment, the water quality in many aquifer sampling points in the study area is distributed between types II and III, whereas some aquifer samples are type IV. Furthermore, based on risk assessment model analysis, the overall health risks posed by fluoride and chloride in shallow, medium, and deep water samples (adults: 1.28×10^{-6} a^{-1}, 1.02×10^{-6} a^{-1}, and 9.36×10^{-7} a^{-1}, children: 1.63×10^{-6} a^{-1}, 1.30×10^{-6} a^{-1}, and 1.19×10^{-6} a^{-1}) are lower than the maximum permissible risk values set by the US Environmental Protection Agency (US EPA). The above standard rates of fluoride in shallow, medium, and deep groundwater samples were 57.14%, 40.00%, and 60.00%, respectively, with all average values exceeding the limit (1.0 $mg\cdot L^{-1}$). Fluoride enrichment in groundwater in the study area is characterized by being alkaline, rich in Na^+ and deficient in Ca^{2+}. Rock weathering, dissolution of silicate minerals, and ion exchange promote fluorine enrichment.

Key words: hydrogeochemistry; fluorine; water quality assessment; western Tarim Basin